

#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11343192 A

(43) Date of publication of application: 14.12.99

(51) Int. CI

C06D 5/00 C06B 29/02 C06B 43/00 C06B 45/14

(21) Application number: 11101118

(22) Date of filing: 08.04.99

(30) Priority:

08.04.98 DE 98 29806504

(71) Applicant:

TRW AIRBAG SYST GMBH & CO

KG

(72) Inventor:

HOFMANN ACHIM DR ROEDIG KARL-HEINZ SCHROPP ROLAND ZEUNER SIEGFRIED DR

# (54) GAS-PRODUCING COMPOSITION CONTAINING NO AZIDE COMPOUND

#### (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an improved gas-producing composition which is used for a safety device of an automobile and contains no poisonous azide compound.

SOLUTION: This composition comprises: 20 to 60 wt.% (based on the total weight of the final composition) of a fuel mixture consisting of 5 to 95 wt.% of a guanidine compound, 5 to 95 wt.% of a heterocyclic organic acid and O to 20 wt.% of an additional fuel; and 40 to 80 wt.% (based on the total weight of the final composition) of an oxidizing agent mixture consisting of 20 to 70 wt.% of at least one transition metal oxide, 10 to 50 wt.% basic copper nitrate and 2 to 30 wt.% of a

compound selected from metal chlorates, perchlorates, ammonium perchlorate, alkali nitrates and alkaline earth metal nitrates, or a mixture of plural compounds selected from them. The preparation of the composition comprises: grinding and mixing the two components of the composition, namely, the fuel mixture and the oxidizing agent mixture together; and then, subjecting the resulting ground material to press into tablets, to prepare the objective composition appropriately used as a gas-producing composition for an air bag of an automobile. The tablet-shaped composition has improved ignition performance, high long-term heat stability and a low combustion temp. and also generates lesser amounts of poisonous gases which are discharged at the time of combusting the composition.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

# (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-343192

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int. C1. °	識別記号	<b>庁内整理番号</b>	FI	技術表示箇所
C06D 5/00			CO6D 5/00	Z
CO6B 29/02			C06B 29/02	
43/00			43/00	•
45/14			45/14	
			審査請求	未請求 請求項の数9 OL (全5頁)
(21)出願番号	<b>特願平11-1</b> (	) 1 1 1 8	(71)出願人	599048465
(22) 出願日	平成11年(19	999) 4月8日		ティーアールダブリュー・エアバッグ・シ ステムズ・ゲーエムベーハー・ウント・コ ンパニー・カーゲー
(31)優先権主張番号	2980650	4. 5		ドイツ連邦共和国84544 アシャオ/ イン, ヴェルンハーーフォンーブラオンー
(32)優先日	1998年4月	8 日		
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)			シュトラーセ 1
			(72)発明者	
				ドイツ連邦共和国84570 ポリング
				ブッヒェンシュトラーセ 6アー
			(74)代理人	弁理士 社本 一夫 (外4名)
				最終頁に続い

(54) 【発明の名称】アジド化合物を含まないガス生成用組成物

### (57)【要約】

【課題】 自走車の安全装置で使用するための、有毒なアジド化合物を含まない改善されたガス生成用組成物を提供する。

【解決手段】 5~95重量%のグアニジン化合物、5~95重量%の複素環式有機酸、および0~20重量%の更なる燃料より構成される、最終組成物の総量に対して20~60重量%の燃料混合物、および20~70重量%の1種または2種以上の遷移金属酸化物、10~50重量%の塩基性硝酸銅、および2~30重量%の塩素酸金属、過塩素酸アンモニウム、硝酸溶力、過塩素酸アルカリ土類金属またはそれらの過程・10~800元の酸化剤混合物を一緒に粉砕、混合し、そして生産が少なり構成がある。この組成物の総量を有し、しかも燃焼時に有毒ガス放出物の生成が少ない。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2種の成分より成る、最終組 成物の総量に対して20~60重量%の割合の燃料混合 物、および少なくとも3種の成分より成る、同総量基準 で40~80重量%の酸化剤混合物を含んで成る、アジ ド化合物を含まないガス生成用組成物、特に自走車用安 全装置で使用するための同ガス生成用組成物において、 該燃料混合物が、同混合物に対して、

5~95重量%のグアニジン化合物:95~5重量%の 複素環式有機酸;および0~20重量%の更なる燃料よ り構成されており、そして該酸化剤混合物が、同混合物 に対して、

20~70重量%の1種または2種以上の遷移金属酸化 物;10~50重量%の塩基性硝酸銅;および2~30 重量%の塩素酸金属、過塩素酸金属、過塩素酸アンモニ ウム、硝酸アルカリ金属、硝酸アルカリ土類金属または それらの混合物より構成されていることを特徴とする、 上記のガス生成用組成物。

【請求項2】 グアニジン化合物が、炭酸グアニジン、 硝酸グアニジン、過塩素酸グアニジン、硝酸・アミノグ アニジン、硝酸・ジアミノグアニジン、硝酸・トリアミ ノグアニジン、ニトログアニジンまたはそれらの混合物 より成る群から選ばれることを特徴とする、請求項1に 記載の組成物。

【請求項3】 複素環式有機酸が、塩および誘導体を含 めて、一般実験式・C.H.N.O.を有する環式有機化合物で あり、ここで a は  $1\sim5$  の整数であり、 b および c は各 ことを特徴とする、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 複素環式有機酸が、シアヌル酸、イソシ 30 アヌル酸、シアメリド、ウラゾール、ウラシル、ウラミ ン、ウラジン、アロキサン、アロキサン酸、アロキサン チン、キサンチン、アラントイン、バルビツール酸、オ ロチン酸、ジリツール酸、トリアゾロン、バイオルール 酸、スクシンイミド、ジアルル酸、イソジアルル酸、ヒ ダントイン、プソイドヒダントイン、イミダゾロン、ピ ラゾロン、パラバン酸、フラザン、アメリン、クレアチ ニン、マレイン酸ヒドラジド、尿酸、ブソイド尿酸、グ アナジン、グアナゾール、メラミンならびにそれらの塩 および誘導体より成る群から選ばれることを特徴とす る、請求項1~3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項5】 複素環式有機酸の誘導体が、官能基とし  $\tau=0$ 、-0H、-N0:、-c0:H、-NH:またはそれらの組 み合わせを含んでいることを特徴とする、請求項4に記 載の組成物

【請求項6】 遷移金属酸化物が、Cr.0,、MnO:、Fe .O.、Fe.O.、CuO、Cu.Oまたはそれらの混合物より成る 群から選ばれることを特徴とする、請求項1~5のいず れか1項に記載の組成物。

【請求項7】

合の、流動剤、圧縮助剤および/または潤滑剤より成る 群から選ばれる加工剤を含むことをさらに特徴とする、 請求項1~6のいずれか1項に記載の組成物。

各場合共、組成物の総量に対して、20 【請求項8】 ~40重量%の硝酸グアニジン、5~30重量%のシア ヌル酸、15~35重量%のCu0、15~35重量%の 塩基性硝酸銅および4~16重量%のKClO,より成るこ とを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】 組成物の燃焼中に金属を50~90重量 %の割合で含む凝縮燃焼生成物が形成されることを特徴 とする、請求項1~8のいずれか1項に記載の組成物。

### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも2種の 成分より成る、最終組成物の総量に対して20~60重 量%の割合の燃料混合物、および少なくとも3種の成分 より成る、同総量基準で40~80重量%の酸化剤混合 物を含んで成る、アジド化合物を含まないガス生成用組 成物、特に自走車用安全装置で使用するための同ガス生 成用組成物に関する。

#### [0002]

20

【従来の技術】自走車の安全装置に用いられるガス生成 用組成物は、一般に、ナトリウムアジドを基剤とする燃 料と、酸化剤から成る。しかし、ナトリウムアジドの毒 性の故に、極く初期からアジド含有ガス生成用混合物に 代わる代替物を見いだす試みがなされて来た。

[0003]米国特許第5,608,183号明細書に は、約30~85重量%の燃料と約15~約70重量% の酸化剤とを含むガス生成用混合物が記載される。その 燃料の少なくとも約60重量%は、例えば尿素、グアニ ジン、アミノグアニジン、ジアミノグアニジン、セミカ ルバジド、エチレンジアミン、プロパン-1, 3-ジア ミンもしくはプロパン-1,2-ジアミンまたはそれら 混合物の硝酸塩のような酸ポリアミン又は C, - C, - ア ルキルジアミンの硝酸塩より成る。上記酸化剤は少なく とも60重量%の塩基性硝酸銅および/またはコパルト トリアミン・トリニトレートを含んで成る。この混合物 の処理は湿式プロセスで行われる。

[0004]上記米国特許第5,608,183号明細 書から分かるガス生成用混合物は、しかし、引火能が不 十分であると共に、燃焼速度も小さすぎる。加えて、そ の混合物の燃焼温度が1700Kを越えるので、放出さ れるガス混合物中に検出され得る審性ガス類の部分が増 大する。この混合物の湿式プロセスでの処理には、追加 の乾燥段階が必要とされ、それ故その処理プロセスはコ スト髙である。

### [0005]

【発明が解決しようとする課題】しかして、自走車の安 全装置で使用するための、アジド化合物を含まない改善 組成物の総畳に対して5重量%までの割 50 されたガス生成用組成物の必要が引き続き存在する。

[0006]

【0007】グアニジン化合物は、炭酸グアニジン、硝酸グアニジン、過塩素酸グアニジン、硝酸・アミノグアニジン、硝酸・トリアミノグアニジン、硝酸・トリアミノグアニジン、ニトログアニジンまたはそれらの混合物より成る群から選ばれるのが好ましい。

【0008】複素環式有機酸は、一般実験式・C.H.N.O. を有する環式有機化合物であるのが好ましく、ここで式 中のaは1~5の整数であり、bおよびcは各々1~6 の整数であり、そして d は 0 ~ 6 の整数である。さら に、この環式有機化合物の塩および誘導体も用いること ができる。複素環式有機酸は、シアヌル酸、イソシアヌ ル酸、シアメリド、ウラゾール (urazole) 、ウラシ ル、ウラミン(uramine)、ウラジン、アロキサン、ア ロキサン酸 (alloxanic acid) 、アロキサンチン、キサ ンチン、アラントイン、バルビツール酸、オロチン酸、 ジリツール酸、トリアゾロン (triazolone) 、バイオル ール酸、スクシンイミド、ジアルル酸、イソジアルル 酸、ヒダントイン、プソイドヒダントイン(pseudohyda ntoin)、イミダゾロン、ピラゾロン、パラバン酸、フ ラザン、アメリン (ammelin) 、クレアチニン、マレイ ン酸ヒドラジド、尿酸、プソイド尿酸(pseudouric aci d)、グアナジン(guanazine)、グアナゾール(guanaz ole)、メラミンならびにそれらの塩および誘導体より 成る群から選ばれるのが特に好ましい。複素環式有機酸 40 の誘導体は官能基として=0、-0H、-NO:、-CO:H、-NH:またはそれらの組み合わせを含んでいるのが好まし 61.

【0009】グアニジン化合物および複素環式有機酸と 言う少なくとも二成分の燃料混合物の使用が、放出され るガス混合物中に可能な限り低い有審放出物を生成させ るのに有利であることが見いだされた。加えて、一般的 に命名されたこれらの化合物は200℃より高い融点を 有し、従って極めて熱安定性である。それらは、従っ て、ガス発生剤用推進薬に要求される、高度の長期熱安 50

定性と言う必要条件を満たす。 さらに、一般的に命名されたこれらの化合物は高い負の標準生成エンタルピーム  $H_{\rm L}$ を有し、その結果ガス混合物の燃焼中に放出されるエネルギー量、従ってまたガス混合物の燃焼温度が低いままである。

【0010】加えて、複素環式有機酸中の炭素部分が大きすぎるのは望ましくない。この場合、酸化剤の部分を多くすることが必要になり、しかもガス混合物の燃焼温度もCO。の生成が強度に発熱性である結果として、望ましくないほど高まるからである。従って、複素環式有機酸として5個または6個の環原子を有する化合物が特に適している。複素環式有機酸1分子当たりの炭素原子数は、好ましくは4個以下であるべきである。1分子当たり多くて3個の炭素原子を含む化合物が特に好ましい。例えば、縮合環系を有する化合物の場合のような個別のケースでは、5個までの炭素原子が存在することさえできる。これらの例はグアニン・C。H、N。Oまたは尿酸・C。H、N。Oまたは尿酸・C。H

【0011】酸素を含んでいないグアナジン・ $C_1H_1N_1$ 、グアナゾール・ $C_1H_1N_1$ またはメラミン・ $C_1H_1N_1$ のような化合物も、複素環式有機酸として使用することができる。同様に、複素環式有機酸の塩および誘導体も使用可能である。適した誘導体は、特に、例えば=0、-0H、 $-N0_1$ 、 $-C0_1H$ および $-NH_1$ のような、酸素パランスを改善するか、または酸素パランスに対する影響が極く僅かである置換基を有する化合物である。

【0012】酸化剤として塩基性硝酸銅を従来法と比較して小さい部分として使用することは、本発明によるガス生成用混合物が改善された点火能と、さらには十分に大きい燃焼速度を有することを保証する。さらに、本発明によるガス生成用混合物の燃焼温度は1700Kより低く、そのため放出される混合物中の窒素酸化物と一酸化炭素の割合が極めて低くなる。本発明によるガス生成用混合物が燃焼すると生ずる固体残渣はその保持容量が優れていると言う特徴を有する。

【0013】本発明によれば、固体燃焼残渣の保持能は燃焼温度と、特に金属残渣と非金属残渣との比を制御することにより影響を受ける可能性があることが判明した。互いにしっかり固着し、それにも係わらず、同時に、燃焼ガスを逃すべく十分い多孔性である残渣を形成するのが有利である。色々な理由から、1700Kより低燃焼残渣の必要保持性を確実に違成するには、燃焼分である。しかして、砂川である。とはできるには、燃焼条件下で粉末になっている、燃焼条件下で粉末になっている、燃焼条件下の残渣が得られる。本発明による実施では、燃焼条件下で残渣がある。本発明に匹敵する燃焼気が37%の残渣が得られる。本発明に匹敵では、燃焼条件で粉末になっている、燃焼残魚の金側1に匹敵が、燃焼後も依然として錠剤として存在し、、

燃焼残査中の金属割合が69%の固体クリンカーが形成 される。粉末化が容易であるために、また溶融金属の液 商が形成されるために、全く金属性燃焼残査 (従来法で は有利であると見なされている) のみしか形成されない と、保持能に乏しい燃焼残渣がもたらされるだけであ る。本発明による組成物の固体燃焼残渣における金属の 割合は、約50~90重量%であるのが好ましい。

【0014】酸化剤混合物中の塩基性硝酸銅の割合が高 すぎるのは不利であることも同様に見いだされた。これ は、燃焼中に生ずるガス混合物中の窒素含有ガスの割合 を、所望されない様式で増加させるからである。酸化剤 混合物中の塩基性硝酸銅の割合は、従って、50重量% を越えないのがよい。塩基性硝酸銅を遷移金属酸化物と 一緒に使用するのが特に好ましい。この場合、塩基性硝 酸銅と遷移金属酸化物とは実質的に等部数で導入される のが有利である。好ましい遷移金属酸化物はCu0であ

【0015】本発明による組成物は、酸化剤としての金 属酸化物と塩基性硝酸銅に加えて、塩素酸塩、過塩素酸 塩および/または硝酸塩に基づく常用の酸化剤を小割合 で含む。本発明による混合物の燃焼速度は、これら常用 酸化剤の添加により広範囲にわたって制御することが可 能である。本発明によれば、これらの常用酸化剤の割合 は、燃焼温度と、凝縮させるのが困難な燃焼残渣の割合 を可能な限り低く保つために、酸化剤混合物に対して多 くても30重量%、好ましくは多くても20重量%であ る。しかして、例えば、髙割合の過塩素酸カリウムは燃 焼温度をシャープに増大させて、燃焼条件下では気体の 形で存在する大量の塩化カリウムを放出させる。この気 体状塩化カリウムはフィルターでは燃焼ガスから除去す ることができず、それは凝縮後に車両内部に所望とされ ない煙りを生成させる。

【0016】本発明による組成物は乾燥処理することが でき、その結果この組成物にはその調製中にコストの高 い追加の乾燥段階を不要にすることが可能である。

【実施例】本発明を以下において特に好ましい実施例を 参照して説明するが、ただしこの実施例を本発明を限定 するものと見なすべきではない。

## 【0018】 <u>実施例1</u>

737.5gの微粉化された硝酸グアニジン、320g の粉砕されたシアヌル酸、641.25gの微粉砕され た酸化銅、641.25gの塩基性硝酸銅および160 gの過塩素酸カリウムを秤量して一緒にポールミルに入 れ、3時間粉砕し、そして一緒に混合した。こうして得 られた混合物を、更なる加工工程なしに、直接加圧成形 して6×2.4mmの錠剤を形成した。こうして得られ た推進剤としての錠剤130gを、通常のデザインを持 つガス発生装置に装填し、容積146リットルのテスト 缶中で引火させた。テスト缶中に達成された最大圧力は 68ms後に2.14バールになり得る。この混合物の 引火能と燃焼速度は、従って、この混合物を、130~ 150リットルの容積を有する乗客用エアパッグのため のガス発生装置において使用するのに十分に高い。

【0019】上記混合物の計算による燃焼温度は168 3 Kであった。燃焼残渣は69.5重量%の金属割合を 有し、元の錠剤形態を保持する固体クリンカーの形で存 在していた。燃焼ガス中の一酸化炭素の割合は110pp mで、窒素含有ガスの割合は30ppmであった。

#### [0020] 比較例1

28.2部の微粉化硝酸グアニジン、10.1部の粉砕 シアヌル酸、49. 1部の酸化銅および12. 6部の過 塩素酸カリウムを、実施例1に記載したようにして粉砕 し、一緒に混合し、そして加圧成形して錠剤を形成し た。この混合物の計算による燃焼温度は1708Kであ った。

【0021】上記混合物は缶テストにおいて満足できる 引火能と十分に高い燃焼速度を示したが、固体燃焼残渣 の粉末化が起こった。固体燃焼残渣の金属割合は36. 8重量%であった。燃焼ガス中のCO濃度は190ppuで あり、またNOx濃度は20ppmであった。

#### [0022] 比較例2

43.7部の微粉化硝酸グアニジン、48.3部の微粉 砕酸化銅および8.0部の過塩素酸カリウムを、実施例 1に記載したようにして推進剤としての錠剤を形成し た。こうして得られた推進剤の錠剤を常用のガス発生装 置に装填し、テスト缶中で引火させた。

【0023】この混合物の計算による燃焼速度は179 2 Kであった。固体燃焼残渣は破片として存在し、その 燃焼残渣の金属割合は51.5重量%であった。この混 合物の引火能と燃焼速度は十分なものであった。しか し、燃焼ガス中の測定された有毒ガスの部分は望ましく ないほど高く、そしてそのCO濃度は255ppm、NOx濃度 は48ppmであった。

### 【0024】 比較例3

52.1部の硝酸グアニジンと47.9部の塩基性硝酸 銅との混合物を、米国特許第5,608,153号明細 書の実施例1に記載される明細に従って調製した。この 固体混合物の計算による燃焼温度は1760Kであっ t- .

【0025】上記混合物を常用のガス発生装置に装填 し、そしてテスト缶中で引火させた。この混合物が示し た引火能は貧弱で、しかも燃焼速度は極く低いものであ った。達成された缶圧力は不十分であった。固体燃焼残 査の金属割合は100%で、溶融した液滴の形成を観察 することが可能であった。

# フロントページの続き

(72) 発明者 カルルーハインツ・レディグ ドイツ連邦共和国84559 クライブル ク、レーマーシュトラーセ 23

(72)発明者 ロラント・シュロップ ドイツ連邦共和国93105 テゲルンハ イム、タオペンヴェーク 6アー

(72) 発明者 ジークフリード・ツォイナー ドイツ連邦共和国 8 1 3 6 9 ミュンヒェ ン、ザクセンカムシュトラーセ 3 3